

مهندسی متالورژی و مواد

https://jmme.um.ac.ir/



تأثیر ضخامت بر ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک اکسیدروی آلایش یافته دوگانه (ZnO: Cu, Al)*

«مقاله پژوهشی»

لعیا دژم[۱]   امیرهوشنگ رمضانی[۲]

DOI: 10.22067/jmme.2023.80700.1099

چکیده لایه‌های نازک اکسیدروی (ZnO) آلایش یافته با آلومنیوم و مس (CAZO) توسط کندوپاش مغناطیسی جریان مستقیم (DC) تهیه شد. ویژگی‌های ساختاری، اپتیکی و الکتریکی لایه‌های نازک آلایش یافته دوگانه با استفاده از روش‌های مشخصه یابی پراش اشعه ایکس (XRD)، میکرو سکوپ نیروی اتمی (AFM)، طیف سنج نوری (Spectrophotometer) و پراکندگی بازگشتی رادرفورد (RMS) مورد بررسی قرار گرفتند. لایه‌های نازک با ضخامت‌های مختلف ساختاری آمورف داشتند. نمودار توزیع ذرات نشان داد که با افزایش ضخامت، اندازه نانوذرات از ۱۰ نانومتر به ۲۵ نانومتر رسیده و بازه تغییرات اندازه ذرات نیز افزایش یافته است. انرژی باندگپ با افزایش ضخامت کاهش یافته اما انرژی اوربچ افزایش یافته است. لایه CAZO با ضخامت ۵۰ نانومتر انرژی فعال سازی کمتر و غلظت حامل‌های دهنده بیشتری داشتند اما با افزایش ضخامت، غلظت این نوع حامل‌ها (نوع n) کاهش می‌یابد، زیرا رسانش در لایه‌ها کمتر شده و مقاومت در لایه‌های CAZO با ضخامت ۱۵۰ نانومتر افزایش یافته است.

واژه‌های کلیدی اکسیدروی آلایش یافته دوگانه، انرژی باندگپ، انرژی اوربچ، مقاومت الکتریکی، انرژی فعال‌سازی.

Effect of Thickness on Structural, Optical and Electrical Properties of Co-Doped ZnO Thin Films (ZnO: Cu, Al)

Laya Dejam   Amir Hoshang Ramezani

Abstract *Co-doped ZnO thin films (CAZO) were prepared by DC magnetron sputtering. The structural, electrical and optical properties of thin films were investigated using X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), optical spectrophotometer and Raderford Back Scattering (RBS) techniques. The CAZO thin films with different thicknesses had an amorphous structure. The particle distribution diagram showed that with the increase in thickness, the size of nanoparticles reached from 10 nm to 25 nm and the range of particle size changes also increased. The bandgap energy decreased with the increase in thickness, but the Urbach energy increased. The CAZO thin film with a thickness of 50 nm had lower activation energy and a higher concentration of donor carriers, but with increasing thickness, the concentration of this type of carriers (n-type) decreases, because the conduction in the layers decreases and the resistance in CAZO thin films with a thickness of 150 nm has increased.*

Key Words Co- doped zinc oxide, Bandgap energy, Urbach energy, Electrical resistance, Activation energy

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۱/۱۰/۲۸ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۱/۱/۲۲می‌باشد.

(۱) نویسندهٔ مسئول، استادیار، گروه فیزیک، واحد تهران غرب، دانشگاه آزاد اسلامی تهران، ایران.

(۲) استادیار، گروه فیزیک، واحد تهران غرب، دانشگاه آزاد اسلامی تهران، ایران.

Email: Layadejam@gmail.com

مقدمه

لایه نازک و نانوساختارهای اکسیدروی پایه مواد اکسیدهای شفاف رسانا TCOs هستند که در یک بازه وسیعی از تجهیزات اپتوالکتریکی، سطوح موج آکوستیکی، سنسورها، فتوالکترودها، نمایشگرهای قابل انعطاف، موجبرهای اپتیکی و الکترودهای شفاف برای سلولهای خورشیدی مورد بررسی قرار گرفته است. اکسیدروی ماده‌ای بسیار مناسب و پرکاربرد برای تجهیزات نیمه رسانا است [1]. اکسیدروی باندگپ پهن مستقیم در ناحیه نزدیک ماورای بنفش دارد [2] و یک انرژی اکسیتونی بزرگ که فرایندهای نشر اکسیتونی در دمای اتاق و بالاتر وجود دارند [3]. کریستال های اکسیدروی ساختار Wurtzite دارند. با وجود آنکه خصوصیات اکسیدروی به عنوان نیمه رسانای الکترونیکی بسیار مطالعه شده است اما به دلیل نبود کنترل رسانایی الکتریکی آن همچنان کاربردهای آن در تجهیزات الکترونیکی به خوبی میسر نیست [4]. تاکنون عناصر زیادی از قبیل Al, Mg, Ga, Co, Cu دوپ کرده یا آلیاژشده در لایه‌های اکسیدروی برای بهبود بخشیدن به خصوصیت فیزیکی از قبیل کنترل یا مهندسی باند گپ انجام گرفته است [5]. آلاییده کردن اکسیدروی و هر ماده خالصی با مواد و عناصر دیگر باعث تغییر خصوصیات فیزیکی پایه ماده از قبیل خصوصیات الکتریکی و اپتیکی و مغناطیسی است که بسیار مهم برای کاربردهای آنها می‌باشد.

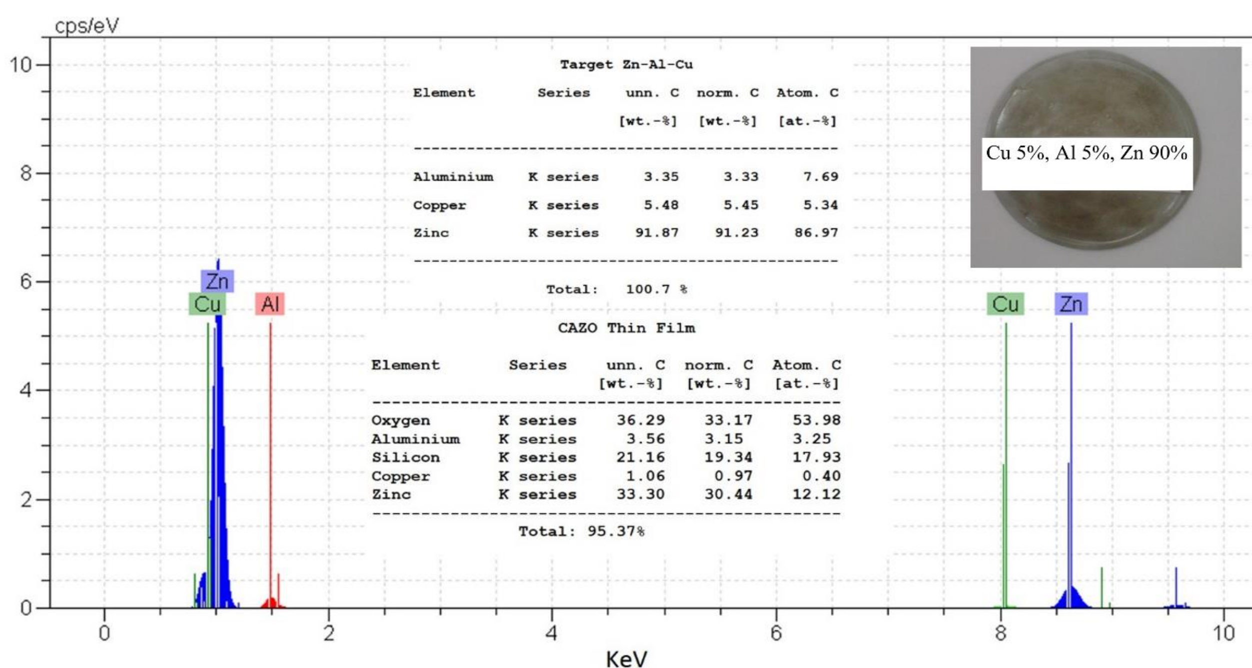
کریستال‌های اکسیدروی تقریبا نوع n(n-type) هستند یعنی ترازهای دهنده (Donor) در ساختار اکسیدروی شکل می‌گیرد. بدین ترتیب که نقص‌های نقطه‌ای و ناخالصی‌ها در رسانندگی نوع n اکسیدروی مؤثر هستند [6]. وقتی اتم‌هایAl در ساختار اکسیدروی به جای Zn قرار می‌گیرند به عنوان دهنده کم عمق shallow - donor عمل کرده و باند گپ پهنتری نسبت به اکسیدروی نشان می‌دهد که دارای شفافیت بیشتر و مقاومت ویژه کمتری است. از طرفی دیگر، مس به عنوان یک پذیرنده عمیق Deep Acceptor در اکسیدروی است. اتمهای مس می‌توانند برای کاهش غلظت حاملها در اکسیدروی نوع n استفاده شوند. چالش اکسیدروی با ترازهای پذیرنده (Acceptor) هنوز باقی است زیرا فاکتورهای کلیدی که منجر به تکرار و ثبات اکسیدروی آلایش یافته نوع p باشد، هنوز کمتر شناخته شده هستند [7]. یک روش مؤثر برای به دست آوردن رسانندگی اکسیدروی نوع p آلایش چندتایی پیشنهاد شده است. آلایش چندتایی بدین معنی است که همراه با پذیرنده‌ها که برای ایجاد حفره در ساختار هستند، دهنده‌ها نیز در طول رشد در ساختار ایجاد کنیم. در نگاه اول آلایش چندتایی صرفا به معنی پر کردن ترازهای خالی ایجاد شده است. اما در حقیقت پرکردن ترازهای خالی در طول رشد بسیار مطلوب هستند زیرا باعث تغییر سطح فرمی از پایین نوار والانس (VBM) به سمت وسط گپ می‌شوند. این نتیجه باعث کاهش انرژی شکل‌گیری پذیرنده‌ها (افزایش پایداری پذیرنده‌ها) می شود. همچنین کمک به افزایش انرژی شکل‌گیری نقص‌های نوع گیرنده (مانند جاهای خالی اکسیژن) می شود. به طور کلی برای تهیه نیمه رسانای باند گپ پهن نوع p با مقاومت کم، روش آلایش چندگانه با استفاده از آلایش فعال پذیرنده‌ها و دهنده‌ها شبیه‌سازی می‌شود تا در نهایت مقاومت کم و چگالی حامل ها و تحرک بالا در نیمه رساناهای نوع p آلایش یافته مشاهده شود. به طور تجربی Joseph و همکارانش [8] اکسیدروی نوع p از طریق آلایش N,Ga به طور همزمان را گزارش داده‌اند. Yan و همکارانش [9] آلایش چندگانه برای غلظت‌های بالای N,Ga در اکسیدروی را بسیار مؤثر دانسته‌اند. زیرا یک نوار ناخالصی(ناشی از مجموع N,Ga) در بالای نوار والانس را شکل می‌دهند. بنابراین آلومنیوم به عنوان یک دهنده مناسب در اکسیدروی رفتار می‌کند و مس به عنوان یک پذیرنده است. بدین ترتیب تغییرات خصوصیات اکسیدروی در اثر وجود هر دو عنصر به طور همزمان در این تحقیق مورد بررسی قرار می‌گیرد. همچنین تأثیرات ویژگی‌های مختلف فیزیکی اکسید فلزی شفاف ZnO آلایش یافته با دو عنصر آلومنیوم و مس با دو ضخامت مختلف مانند خصوصیات الکتریکی، اپتیکی و ساختاری که بسیار مهم و کاربردی می باشند، مورد کنکاش قرار خواهد گرفت.

فعالیت‌های تجربی

برای رشد لایه‌های CAZO یک هدف با قطر ۳ اینچ مناسب دستگاه کندوپاش ساخته شد. ابتدا گرانول هر کدام از عناصر Zn، Al و Cu با خلوص ۹۹,۹۹٪ تهیه شد و سپس به میزان

مناسب با درصد وزنی محاسبه شده از هر عنصر، برای تهیه هدف برداشته شد. مقادیری که برای نسبت این سه فلز برداشته شد، نسبت ۹۰ عنصر روی به ۵ و ۵ درصد وزنی از آلومینیوم و مس بود. چون در ساخت این نوع هدف دستگاه کندوپاش، قصد رشد پایه عنصر روی برای تهیه لایه‌های نازک بود. به عبارتی دیگر، ماتریس نانوکامپوزیت روی بود و عناصر مس و آلومنیوم به عنوان تقویت‌کننده بودند. بنابراین ابتدا فلز روی در کوره در دمای ۶۰۰ درجه سیلسیوس ذوب شد و سپس عناصر مس و آلومینیوم به آن اضافه شد. سپس در قالب ریخته و سرد شدند و با ماشین کاری سطح هدف کاملا صاف شد. بدین ترتیب هدف با ترکیبات Al-Cu-Zn ساخته شد و برای اطمینان از ساختار هدف تهیه شده که بدون ناخالصی باشد و درصد مناسب از سه فلز آلومینیوم، مس و روی آنالیز EDX از آن گرفته شد که در شکل (۱) نشان داده شده است. همچنین برای میزان دقیق درصد عناصر بعد از رشد در لایه نیز آنالیز EDX انجام شد. شرایط بهینه آزمایش رشد لایه‌های CAZO در جدول (۱) مشخص شده است.

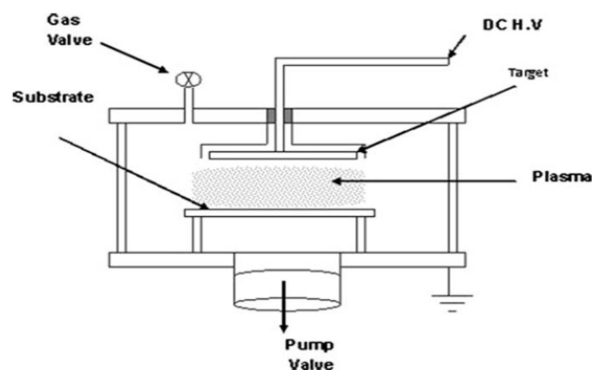
در این آزمایش به برر سی تأثیر ضخامت بر خ صو صیات لایه‌های نازک CAZO پرداخته شده ا ست. از د ستگاه کندوپاش مغناطیسی DC برای ر شد لایه‌ها ا ستفاده شده ا ست. د ستگاه کندوپاش دارای دو الکترود ا ست که یکی به زمین و صل شده ا ست (آند) و دیگری هدف کندوپاش قرار داده شده ا ست. از دوپمپ روتاری و توربو برای خلأ سیستم ا ستفاده شده است و به طور کامل شرایط آزمایش در جدول (۱) قرار داده شده است. طرح شماتیک د ستگاه کندوپاش مغناطیسی DC نیز در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل ۱ طیف EDX هدف و لایه CAZO

جدول ۱ شرایط بهینه آزمایش کندوپاش DC فعال برای انباشت لایه CAZO

زیر لایه	ضخامت لایه ±۵nm	توان کندوپاش (W)	گاز کندوپاش	فشار کاری torr	فشار پایه torr	زمان کندوپاش (s)	دمای زیر لایه k
شیشه	۵۰	۴۰۰	آرگون	$۶x۱۰^{-۲}$	$۲x۱۰^{-۵}$	۴۵	۳۰۰
شیشه	۱۵۰	۴۰۰	آرگون	$۶x۱۰^{-۲}$	$۲x۱۰^{-۵}$	۶۰	۳۰۰



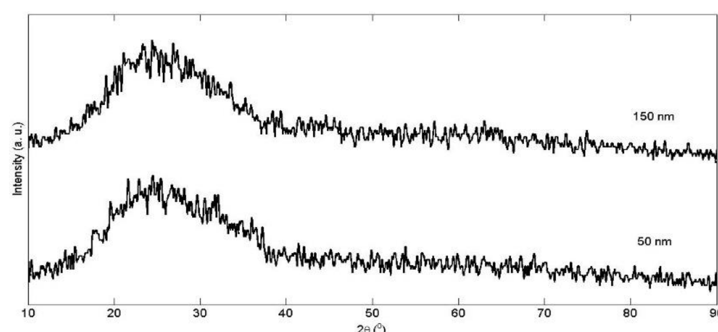
شکل ۲ طرح شماتیک دستگاه کندوپاش DC

به منظور به د ست آوردن اندازه متو سط ریز بلورها، جهت ترجیهی و تغییرات آنها تحت اثر ضـخامت و مقایسـه نتایج هر یک از داده‌ها با یکدیگر، اندازه‌گیری‌های پراش اشـعه ایکس (XRD) با ا ستفاده از پراش سنج STOE-XRD با تابش CuKa (λ=۰,۱۵۴۰۶ nm) انجام شـد. برای تعیین ترکیب و عناصـر موجود در لا یه و میزان آنها از آ نالیز RBS (Raderford Back Scattering) ا ستفاده شد که از پرتو یونی +He با انرژی MeV ۲ اسـتفاده شـد و سـپس به وسـیله نرم‌افزار SIMNRA مورد بررسی قرار گرفت. سپس با استفاده از داده‌های آنالیزهای AFM میکروسـکوپ نیروی اتمی (AFM, Veeco, Santa Barbara, CA)اندازه متوسـط و توزیع دانه‌ها در هر یک از نمونه‌ها و تغییرات آنها در ضخامت های گوناگون برر سی گردید. از آنالیز طیف‌سـنجی (CARY-500 UV–VIS-NIR)، در بازه ۲۰۰ تا ۲۵۰۰ نانومتر برای به دسـت آوردن پارامترهای اپتیکی لایه‌های نانوکامپوزیت CAZO مانند ضریب جذب، باند گپ اپتیکی و... محاسـبه گردید و تغییرات این پارامترها بر حسـب تغییرات ضخامت مورد برر سی قرار گرفت. برای برر سی خ صو صیات الکتریکی لا یه های CAZO آنالیز پروب چهار نقطه‌ای در بازه دمایی ۱۵ تا ۵۰۰ کلوین انجام شده است.

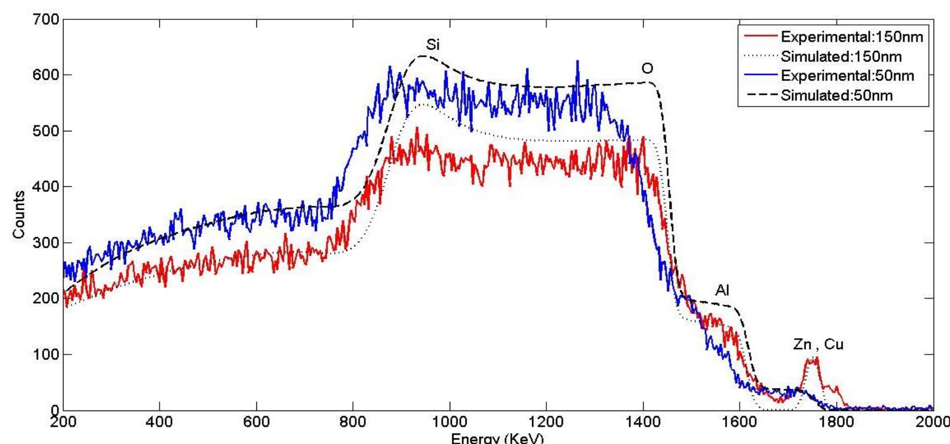
نتایج و بحث

به منظور مشاهده طرح پراش نمونه‌های CAZO با ضخامت‌های مختلف آنالیز XRD استفاده شده است. سپس به کمک نرم‌افزار Xpert مکان دقیق پیک‌ها و شناسایی فاز انجام شده است و در شکل (۳) رسم شده است. طیف پراش لایه‌های CAZO در دو ضـخامت متفاوت هیچ پیک مشـخصـی مشـاهده نشـده اسـت. بنابراین آنالیز XRD طبیعت آمرف لا یه‌ای CAZO را نشـان می‌دهد. دلیل آن می‌تواند وابسته به شرایط آزمایش باشد. همان طور که می‌دانیم زمان و دما پارامترهای مؤثر در ایجاد سـاختار بلوری لایه‌های نازک هسـتند. با توجه به زمان کم کندوپاش و دمای پایین زیرلایه در زمان ر شد شرایط منا سب برای ساختار بلوری فراهم نبوده اسـت. از طرفی دیگر مطالعات در زمینه آلایش‌های چندتایی ن شان می‌دهند که ساختارها ب سیار م شکل اسـت حتی با بازپخت هم یک سـاختار بلوری مناسـب داشـته باشـند [10]. یعنی وجود همزمان دو ناخالصـی در اکسـیدروی عاملی بازدارنده در ایجاد ساختار بلوری خواهند بود. به عبارتی دیگر اتم‌های مس و آلومنیوم از ایجاد نظم بلند برد در سـاختار جلوگیری می‌کنند.

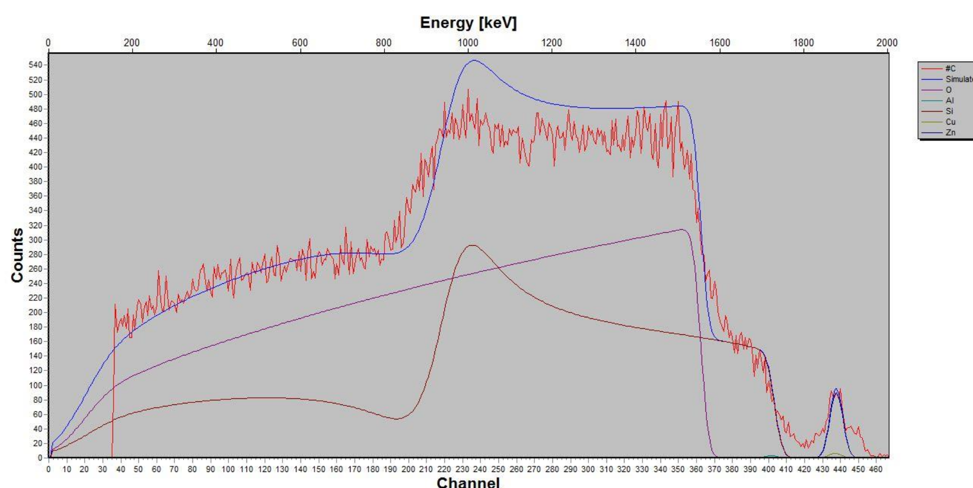
برای آگاهی از وجود عناصـر مختلف در لایه و میزان هر عن صر از لایه‌های CAZO در هر دو ضخامت آنالیز RBS انجام شد. شکل (۴) طیف RBS نمونه‌های CAZO با ضخامت‌های مختلف در بازه keV ۲۰۰۰–۲۰۰ با منحنی شبیه سازی شده با ا ستفاده از نرم‌افزار SIMNRA ن شان داده شده ا ست. مکان هر پیک که مربوط به عناصـر مختلف اسـت را با نرم‌افزار تفکیک کرده و در شـکل (۵) نشـان داده شـده اسـت. میزان غلظت هر کدام از عناصـر در لایه‌ها به ترتیب شـامل ۰,۸۲، ۰,۱۲ و ۰,۰۶ عناصـر Zn، Al و Cu هسـتند. تقریبا میزان عناصـر آلومنیوم در لایه دو برابر مس اسـت. از طرفی دیگر وجود همه عناصـر در لایه‌های نازک CAZO را آنالیزRBS تأیید می‌کند.



شکل ۳ طیف پراش اشعه X لایه‌های نازک CAZO با ضخامت‌های مختلف



شکل ۴ طیف RBS در بازه ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ کیلو الکترون ولت برای لایه‌های CAZO



شکل ۵ طیف RBS در بازه ۲۰۰ تا ۲۰۰۰ کیلو الکترون ولت برای لایه CAZO با ضخامت ۱۵۰ نانومتر با تفکیک عناصر

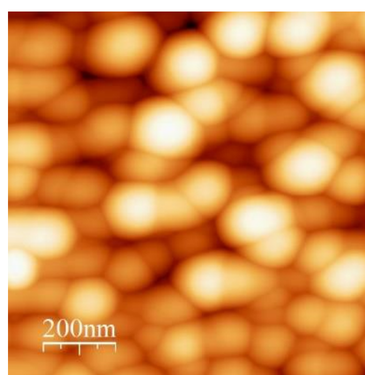
تصویرهای به دست آمده از آنالیز AFM در شکل (۶) نشان داده شـده‌اند. آنالیز AFM نمونه‌ها در مقیاس‌های متفاوتی انجام گردید ولی واضـحترین تصـاویر مقیاس ۲μ m×۲μm بود. همچنین نمودار توزیع ذرات با نرم‌افزار WSxM برای هر نمونه ر سم شده ا ست. زبری RMS (Roughness) سطوح نمونه‌ها و اندازه ذرات در جدول (۲) نشان داده شده است. اندازه ذرات با افزایش ضـخامت افزایش یافته اسـت که این نتیجه معمولا در لایه‌های نازک مشـاهده می‌شـود [11]. نمودار توزیع ذرات نیز ن شان می‌دهد که با افزایش ضخامت ذرات بزرگتر شده و بازه تغییرات اندازه ذرات نیز افزایش یافته ا ست. بدین ترتیب که در نمونه ۵۰ نانومتری بازه تغییرات اندازه ذرات بین ۳-۲۰ نانومتر اسـت در حالی که در نمونه ۱۵۰ نانومتر تغییرات بین ۵- ۴۵ نانومتر می‌با شد. از طرفی دیگر با افزایش ضخامت زبری سطح نیز افزایش یافته اسـت که دلیل این افزایش بزرگتر شـدن اندازه ذرات شـکل گرفته در لایه می‌باشـد. همچنین حاصـل افزایش اندازه ذرات با ضـخامت، افزایش تخلخل در لایه را خواهد داشت [11].

در سلول‌های خورشیدی و سنسورهای گازی زبری بزرگ سطح لایه‌های اکسیدروی بسیار مفید ا ست. Lee و همکارانش [12] گزارش کرده‌اند که در لایه‌های AZO اگر فاصـله بالای نانورادها (نانوذرات) تا پایینترین سـطح لایه ۳۳ نانومتر باشـد تله‌های نوری زیاد و مناسـبی برای اسـتفاده در سـلول‌های خورشـیدی وجود خواهد داشـت. با توجه به این گزارش در لایه‌های CAZO زبری یا فاصـله بین بالاترین و پایین‌ترین نقطه در لا یه تقریبا ۳۴ و ۲۷ نانومتر بود که می‌توان این لا یه ها را مناسـب برای سـلول‌های خورشـیدی دانسـت. از طرفی دیگر

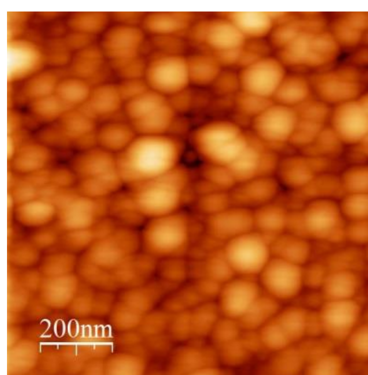
رسـانندگی آنها نیز بسیار مهم اسـت که در ادامه بررسـی کامل خواهد شد.

از طرفی دیگر حساسیت و پاسخ زمانی سنسورهای گازی اکسـیدروی به شـدت وابسـته به زبری لایه‌ها هسـتند. افزایش زبری باعث افزایش جذب گاز و پاسخ سریع‌تر سنسور خواهد بود [13]. بنابراین کاربرد دیگر لایه‌ها در سـنسـورهای گازی خوا هد بود البـته با تو جه به زبری ز یاد و وجود تراز های جایگزیده بیشـتر به علت ناخالصـی‌ها در لایه نسـبت به اکسیدروی خالص مزیت‌هایی خواهد داشت.

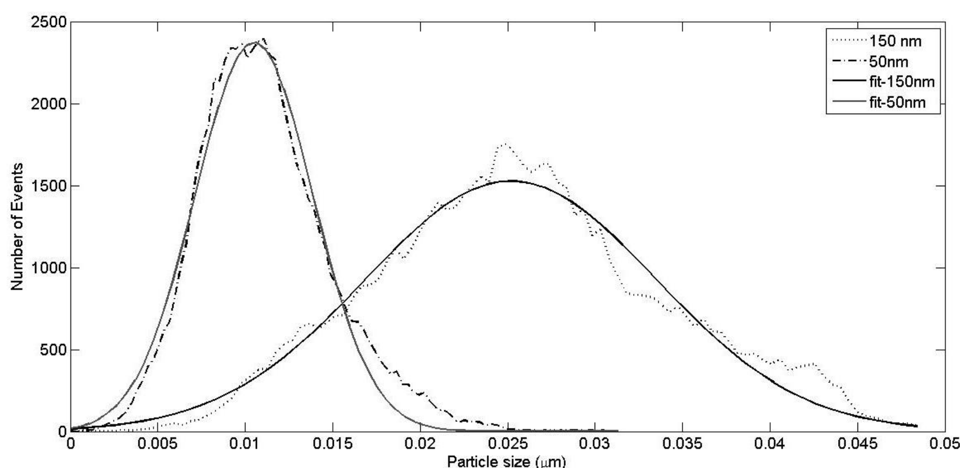
ثـابـت‌هـای اپتیکی نقش بسـیـار مهمی در تغییرات اپتوالکترونیک دار ند. طیف عبور و باز تاب لا یه های نازک CAZO در دو ضـخامت مختلف در بازه طول موج ۲۰۰–۱۵۰۰ نانومتر در شکل‌های (۷) و (۸) نشان داده شده است. طیف عبور لایه‌ها با افزایش ضـخامت کاهش یافته اسـت (رابطه ۲–۱۱). لایه‌های CAZO با ضـخامت ۱۵۰ نانومتر در ناحیه مرئی تیره هستند که ناشی از جذب زیاد و پراکندگی نور فرودی به وسیله ساختار آمرف لایه‌های CAZO است [14]. اما لایه‌های CAZO با ضخامت ۵۰ نانومتر در ناحیه مرئی شفاف هستند.



۱۵۰nm



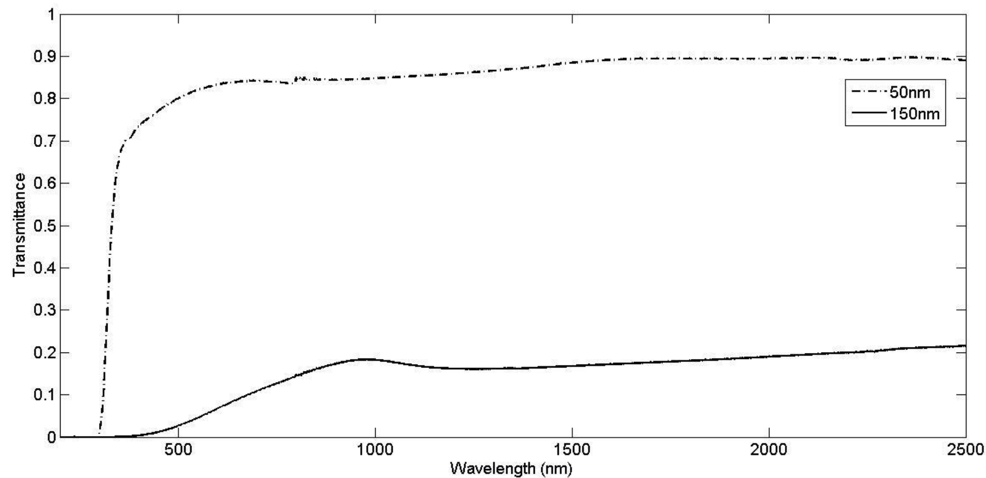
۵۰nm



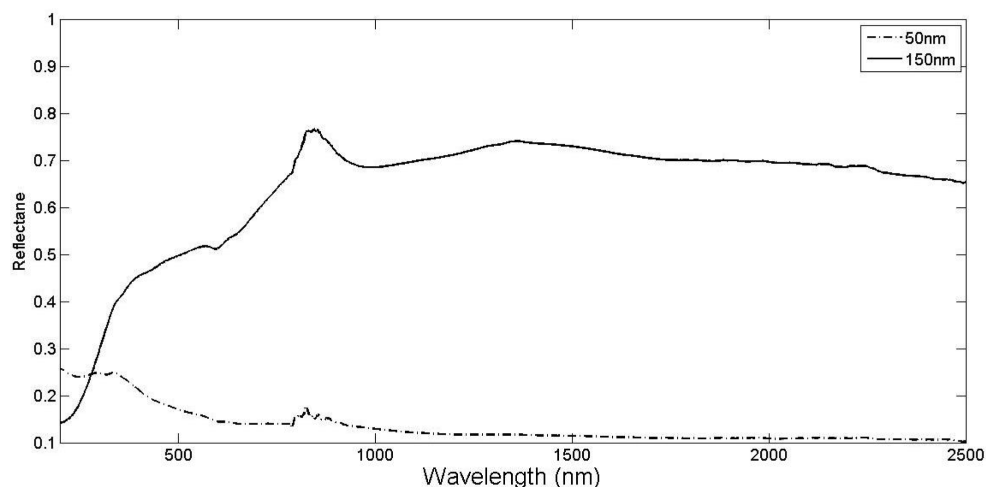
شکل ۶ تصاویر AFM دوبعدی و توزیع ذرات لایه‌های نازک CAZO

جدول ۲ زبری و اندازه ذرات لایه‌های نازک CAZO

اندازه ذرات (nm)	Average Roughness (nm)	RMS Roughness (nm)	R p-v (nm)	ضخامت (nm)
۲۵	۴,۳۳	۵,۵۶	۴۳,۹	۱۵۰
۱۰	۲,۴۱	۳,۱۳	۲۷,۴	۵۰



شکل ۷ طیف عبور لایه‌های نازک CAZO با ضخامت‌های مختلف

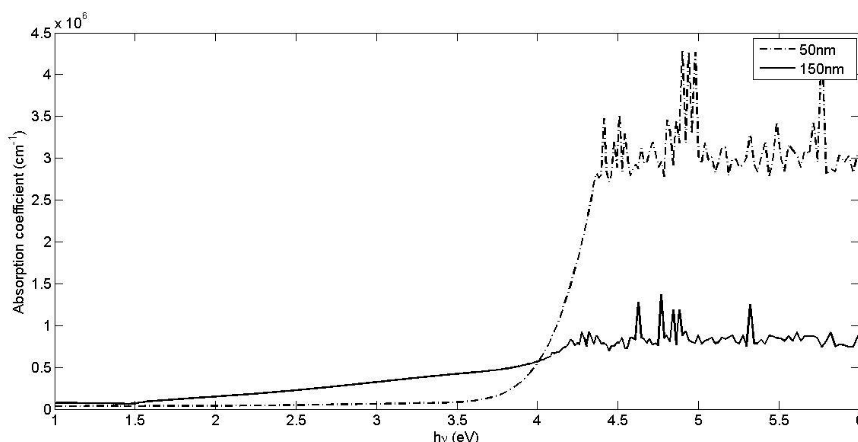


شکل ۸ طیف بازتاب لایه‌های نازک CAZO با ضخامت‌های مختلف

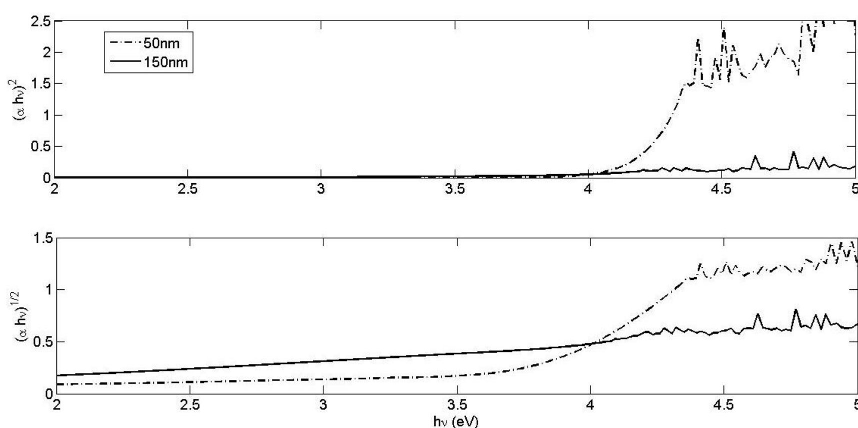
طیف بازتابی لایه‌های CAZO برای نمونه ۵۰ نانومتری با افزایش طول موج کاهش می‌یابند و مقدار بازتاب بسیار کمی دارند اما رفتار نمونه با ضخامت ۱۵۰ نانومتری با افزایش طول موج بازتاب افزایش یافته است. همچنین لبه جذب لایه‌ها با افزایش ضخامت به سمت طول‌موج‌های بلندتر جا به جا می‌شوند. تغییرات جذب لایه با انرژی فوتون تابشی در شکل (۹) و با رابطه $\alpha = \frac{1}{d}\ln\frac{1}{T}$ محاسبه و رسم شده است. لبه جذب با افزایش ضخامت نه تنها جا به جا می‌شوند بلکه این لبه جذب با افزایش ضخامت بسیار صاف و نرم نیز می‌شود.

با رابطه $(\alpha h\nu)^{1/m} = C(h\nu - E_g)$ که C یک ثابت مستقل از انرژی فوتون است و m نشان دهنده نوع گذار می‌باشد، باندگپ به روش Tauc بدین ترتیب که با رسم نمودار $(\alpha h\nu)^m$ بر حسب انرژی نور فرودی (شکل ۱۰) مقادیر انرژی باندگپ اپتیکی محاسبه گردید. در جدول (۳) مقادیر آنها قرار داده شده است. برای بررسی دقیقتر هر دو نوع گذار مستقیم و غیر مستقیم برای تعیین باندگپ لایه‌ها رسم شده است. با افزایش ضخامت لایه های CAZO باندگپ کاهش یافته است. این تغییر در باندگپ می تواند نا شی از تغییرات نقص‌های ساختاری و تنش در لایه‌ها باشد. مانند بسیاری از گزارش‌ها اعلام شده که با افزایش ضخامت لایه‌های مختلف باندگپ کاهش می‌یابد [11]. با افزایش ضخامت در لایه‌های اکسیدروی فشرده شدن شبکه آنها در باند گپ پهن بیش‌بینی می شود. زیرا با افزایش ضخامت دافعه بین نوارهای اکسیژن ۲p و۴s روی(Zn) افزایش می‌یابد. یکی دیگر از دلایل کاهش باندگپ اندازه ذرات می‌باشد با

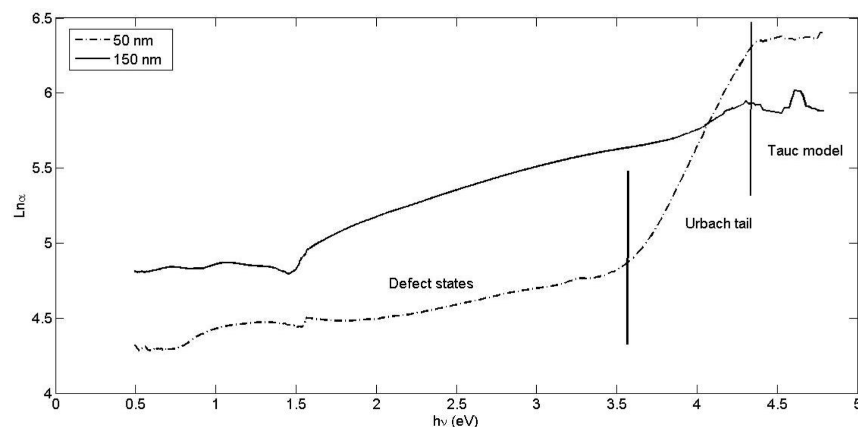
افزایش ضخامت اندازه ذرات بزرگتر شده است بنابراین باتوجه به تأثیر کوانتومی اندازه باند گپ کاهش یافته اســـت. با رابطه $\alpha \propto \exp^{(h\upsilon/E_u)}$ انرژی اوربچ در لایه‌ها را می‌توان محاســـبه نمود. ابتدا نمودار lnα برحسب انرژی فوتون hν را رسم کرده و با به دست آوردن شیب خط در ناحیه اوربچ می‌توان E_u را برای لایه‌ها تعیین نمود (شـــکل ۱۱). ناحیه اوربچ در طیف جذب، گذار بین ترازهای پیوسته یک نوار و ترازهای جایگزیده در نوار دیگر (exponential tail) اســـت. با افزایش ضـــخامت افزایش زیادی در میزان انرژی اوربچ لایه‌ها مشاهده شد (جدول ۳).



شکل ۹ ضریب جذب لایه‌های نازک CAZO با ضخامت‌های مختلف



شکل ۱۰ نمودار $(h\nu\alpha)^m$ بر حسب انرژی نور فرودی لایه‌های CAZO با ضخامت‌های مختلف



شکل ۱۱ نمودار lnα برحسب انرژی فوتون hν لایه‌های CAZO با ضخامت‌های مختلف

جدول ۳ انرژی باندگپ و اوربچ لایه‌های نازک CAZO

ضخامت (nm)	E_g (eV) Direct	E_g (eV) Indirect	E_u (eV)	اندازه ذرات (nm)
۱۵۰	۳,۷	۲,۰۸	۳,۲۳	۲۵
۵۰	۴,۲	۳,۸	۰,۴۹	۱۰

انرژی فعال‌سازی (Activation Energy) اندازه‌گیری انرژی گرمایی یا انواع دیگر از انرژی است که برای بالارفتن الکترون‌ها از ترازهای دهنده E_d به نوار رسانش یا پذیرش الکترون‌ها به و سیله ترازهای پذیرنده E_a از نوار والانس برای مواد نوع n و p لازم است. شکل‌های (۱۲) و (۱۳) تغییرات مقاومت و مقاومت ویژه بر حسب دما در بازه بین ۱۵ تا ۵۰۰ درجه کلوین برای لایه‌های CAZO را نشان می‌دهد. با افزایش دما مقدار مقاومت کاهش یافته است که نشان دهنده رفتار نیمه رسانای نمونه‌ها است. کاهش مقاومت با دما در نمونه ۵۰ نانومتری شیب ثابت و کمی در کل بازه دمایی دارد. اما در نمونه با ضخامت بیشتر شیب نمودار تندتر است و در دماهای بالا (بیشتر از ۴۰۰ کلوین) شیب تغییر کرده است. یعنی در نمونه‌های با ضخامت کمتر وابستگی دما به مقاومت بسیار کمتر است اما ضخامت که افزایش یافته این وابستگی در لایه‌های CAZO بسیار بیشتر می شود. دلیل آن را می‌توان ر سانش بیشتر در این لایه دانست که می‌تواند وابسته به زبری کمتر در این لایه باشد. سطح با زبری کمتر باعث افزایش رسانندگی و کاهش مقاومت لایه‌ها می‌باشد.

شکل‌های (۱۴) و (۱۵) نمودار ارشمیدس (Arrhenius) یعنی تغییرات Lnσ بر حسب 1/T برای نمونه‌های CAZO با ضخامت‌های ۵۰ و ۱۵۰ نانومتری رسم شده است. انرژی فعال‌سازی رسانش را در این بازه دمایی می‌توان با رسم یک خط مماس بر داده‌های نمایی در ناحیه دماهای بالا (بالاتر از ۳۰۰ کلوین) تعیین نمود. همان طور که اشاره شد رسانندگی که به وسیله انرژی گرمایی در نوار رسانش (Thermal activated conduction band) حاصل می‌شود، با رابطه زیر بیان می‌شود [15]:

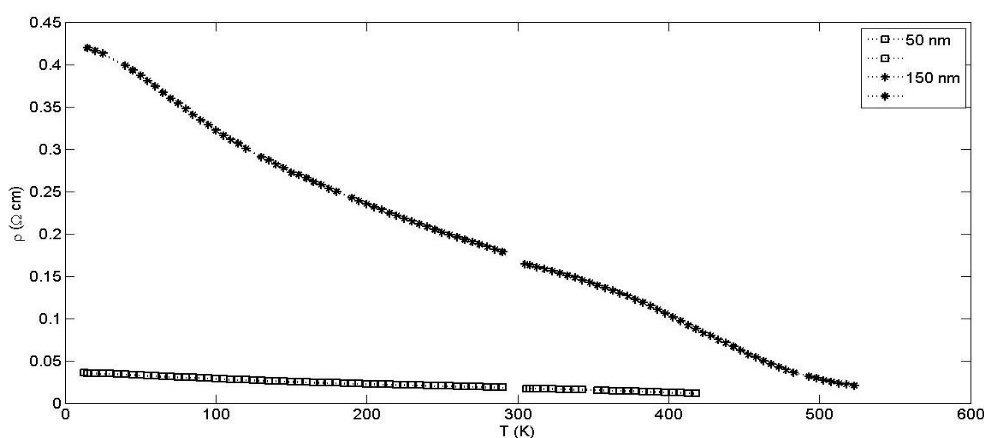
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/kT)$$

که σ_0 یک ثابت و E_A انرژی فعال‌سازی و k ثابت بولتزمن است. همان طور که در شکل‌های (۱۶) و (۱۷) رسم شده است با محاسبه شیب خط و رابطه بالا مقادیر انرژی فعال‌سازی در دماهای بالا تعیین شد. برای لایه CAZO با ضخامت ۵۰ نانومتر انرژی فعال‌سازی ۶۰,۳ میلی الکترون ولت به دست آمد در حالی که برای ضخامت ۱۵۰ نانومتر این انرژی افزایش چشمگیری داشته و به مقدار ۱,۸۹ الکترون ولت افزایش یافته است. یعنی با افزایش ضخامت لایه های CAZO انرژی فعال‌سازی افزایش یافته است.

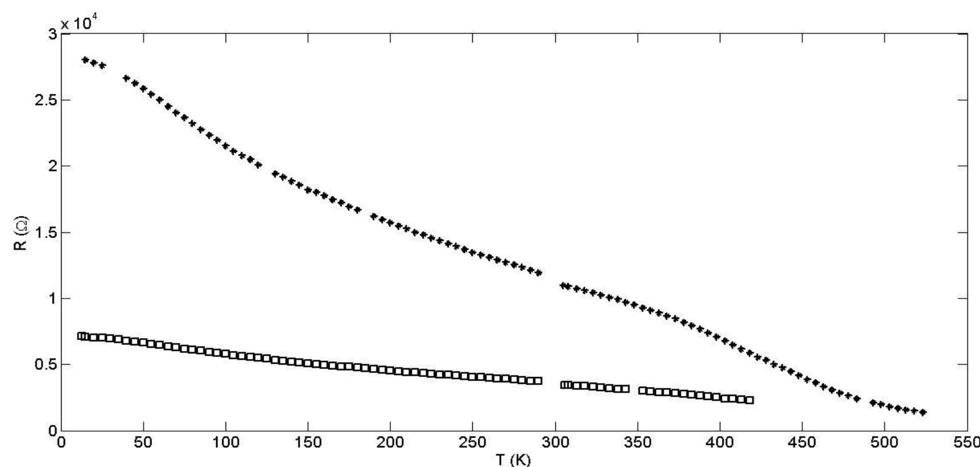
انرژی فعال‌سازی در رسانندگی که ناشی از انرژی گرمایی در نوار رسانش است، وابسته به غلظت حامل‌های دهنده و ترازهای انرژی ناخالصی هستند. افزایش در غلظت حامل‌های دهنده، سطح فرمی را در انرژی گپ بالا آورده و در نتیجه انرژی فعال‌سازی کاهش می‌یابد [15]. یعنی در نمونه با ضخامت ۵۰ نانومتر که انرژی فعال‌سازی کمتری دارد، غلظت حامل‌های دهنده بیشتر هستند. با افزایش ضخامت، غلظت این نوع حامل‌ها (نوع n) کاهش می‌یابد، زیرا رسانش در لایه‌ها کمتر شده و مقاومت در لایه‌های با ضخامت ۱۵۰ نانومتر افزایش یافته است. همچنین می‌توان با مقدار انرژی فعال‌سازی لایه اکسیدروی مقایسه کرد که ۰,۹۵ الکترون ولت و برای لایه‌های AZO و CZO نیز بین ۰,۴ تا ۰,۸ الکترون ولت گزارش شده است [16,17]. بنابراین وجود عناصر مس و آلومنیوم غلظت حامل‌های نوع n را در نمونه ۵۰ نانومتر افزایش داده است. از طرفی چون E_A کوچکتر از نصف انرژی باندگپ می‌باشد ($E_A<E_g/2$) نوع حامل‌ها در این نمونه n است. اما در نمونه ۱۵۰ نانومتر میزان انرژی فعال‌سازی کوچکتر از نصف باندگپ نیست بنابراین نوع حامل‌ها را p حدس می‌زنیم زیرا $E_A>E_g/2$ است [18].

در دماهای پایین هدایت الکتریکی به علت جهش (Hopping) حامل‌های بار بین ترازهای جایگزیده و یا در اثر تحریک حامل‌های بار از ترازهای جایگزیده به نوار رسانش و ظرفیت صورت می‌گیرد و حال آنکه در دماهای بالاتر مقدار جفت الکترون–حفره‌های ایجاد شده بسیار زیاد است و کنترل

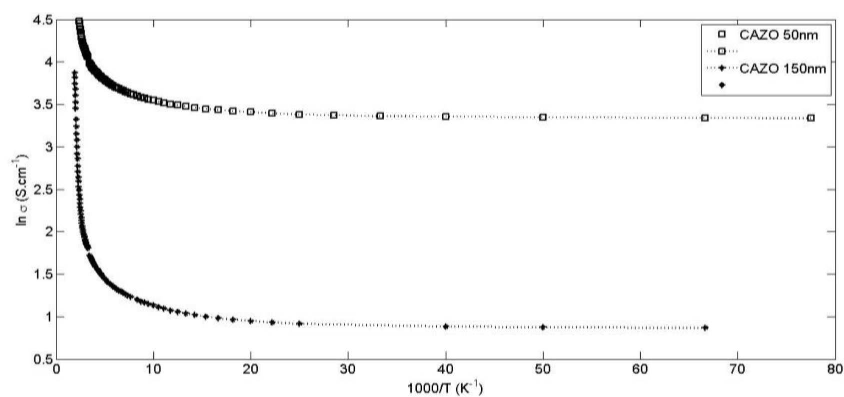
هدایت الکتریکی تو سط جفت الکترون-حفره صورت می‌گیرد که به آن هدایت ذاتی گویند. بنابراین در دماهای پایین الکترون آزاد نوار رسانش در فرایند رسانش خیلی غالب نیستند. بلکه در بازه دماهای پایین الکترون‌ها از یک تراز دهنده به تراز دیگر در نوار ناخالصی جهش می‌کنند. در فرایند رسانش جهش (hopping) الکترون از یک تراز اشغال شده به تراز خالی می‌پرد. بنابراین شرایط لازم برای جهش وجود تراز های دهنده و پذیرنده است. دو نوع سازوکار رسانش جهش یکی جهش به نزدیکترین همسایه (Nearest Neighbor Hopping) (NNH) و دیگری جهش بازه مختلف (Variable Range Hopping) (VRH) وجود دارد. این نوع فرایندهای رسانش می‌توانند نقش مهمی در رسانش لایه‌های اکسیدروی در دماهای پایین داشته باشند. در رسانش جهش NNH الکترون به نزدیکترین همسایه خالی می‌پرد. این نوع رسانش نیاز به انرژی فعال‌سازی دارد. اما این مقدار انرژی فعال‌سازی در مقایسه با انرژی فعال‌سازی که باعث رسانندگی در نوار رسانش به وسیله انرژی گرمایی می‌شود، بسیار کوچکتر است. اگر نمودار تغییرات Lnσ بر حسب 1/T دارای دوشیب مختلف یکی در دماهای پایین و دیگری در دماهای بالا باشد، حضور رسانش جهش NNH را نشان می‌دهد. انرژی فعال‌سازی رسانش با رسم یک خط مماس بر داده‌های نمایی در ناحیه دماهای پایین (پایین از ۵۵ کلوین) به دست می‌آید (شکل ۱۷). مقدار انرژی فعال‌سازی برای نمونه ۵۰ نانومتر ۰,۰۸۶ میلی الکترون ولت و برای نمونه ۱۵۰ نانومتر ۰,۱۶۳ میلی الکترون ولت به دست آمده است. همان طور که اشاره شد مقدار این انرژی جهش بسیار کمتر از انرژی در دماهای بالاتر شد.



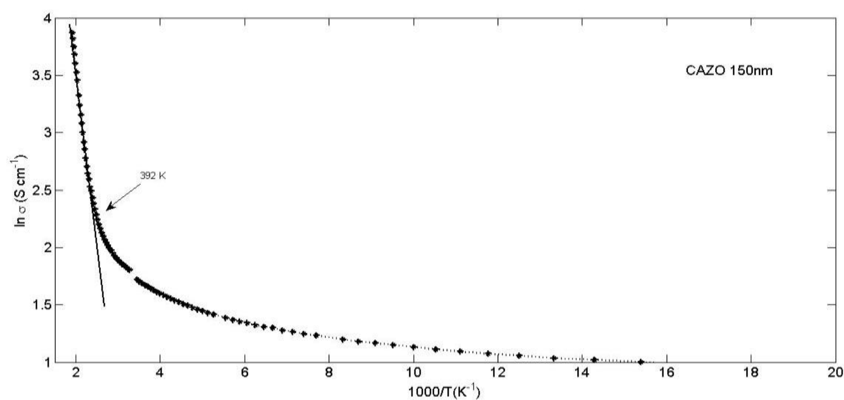
شکل ۱۲ تغییرات مقاومت ویژه با دما در لایه‌های CAZO با ضخامت‌های مختلف



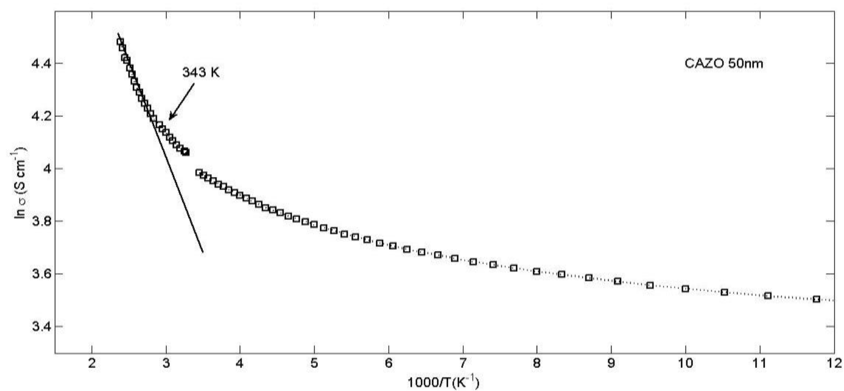
شکل ۱۳ تغییرات مقاومت با دما در لایه‌های CAZO با ضخامت‌های مختلف



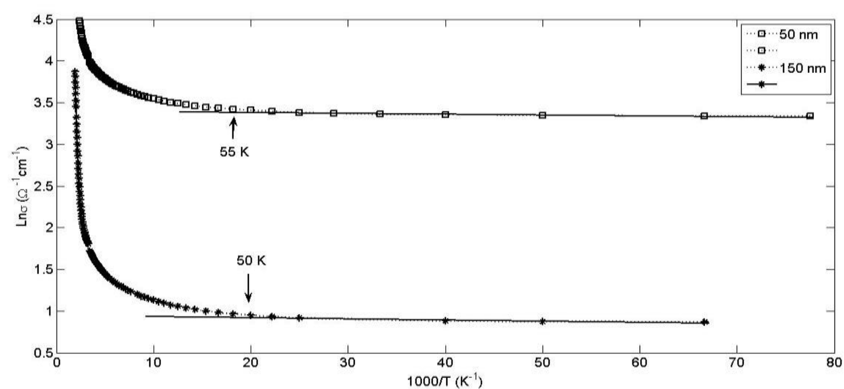
شکل ۱۴ نمودار تغییرات Lnσ بر حسب T/ ۱۰۰۰ برای نمونه‌های CAZO



شکل ۱۵ نمودار Arrhenius رسانندگی برای تعیین انرژی فعال‌سازی لایه CAZO با ضخامت ۱۵۰ نانومتر



شکل ۱۶ نمودار Arrhenius رسانندگی برای تعیین انرژی فعال‌سازی لایه CAZO با ضخامت ۵۰ نانومتر



شکل ۱۷ نمودار Arrhenius رسانندگی برای تعیین انرژی فعال‌سازی لایه CAZO با ضخامت‌های متفاوت

نتیجه‌گیری

آلایش دوگانه اکسیدروی با مس و آلومنیوم به روش کندوپاش با ضخامت‌های مختلف تهیه و تغییرات ساختاری، سطحی، الکتریکی و خواص نوری آنها مورد مطالعه قرار گرفت. آنالیز XRD طبیعت آمروف لایه‌های CAZO را نشان داد و اندازه نانوذرات با افزایش ضخامت افزایش یافت. همچنین انرژی باندگپ لایه‌های CAZO با افزایش ضخامت از ۵۰ نانومتر به ۱۵۰ نانومترکاهش و انرژی اوربچ از۰,۴۹ به ۳,۲۳ الکترون ولت افزایش یافت. تغییرات دما و مقاومت لایه‌های CAZO نشان داد که با افزایش دما مقدار مقاومت کاهش می‌یابد و نمونه‌های CAZO با ضخامت کمتر وابستگی دما به مقاومت بسیار کمتر است اما در نمونه با ضخامت ۱۵۰ نانومتر وابستگی دما و تغییراتش بسیار بیشتر می‌باشد و نوع حامل‌ها از n با افزایش ضخامت به p تغییر یافته است.

تقدیر و تشکر

مراجع

[1] M. Ilkhani, L. Dejam, "Structural and optical properties of ZnO and Ni: ZnO thin films: the trace of post-annealing", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol. 32, pp.3460, (2021).

[2] H. Honarvar Nazari, L. Dejam, "Investigation of post-annealing effect on Al: ZnO thin films crystallinity and photoluminescence properties", *Physica B: Condensed Matter,* Vol. 626, pp. 413461, (2022).

[3] Sh. Solaymani, Ş. Ţălu, N. Beryani Nezafat, L. Dejam, A. Shafiekhani, A. Ghaderi, A. Zelati, "Optical properties and surface dynamics analyses of homojunction and hetrojunction Q/ITO/ZnO/NZO and Q/ITO/ZnO/NiO thin films", *Results in Physics,* Vol. 29, pp. 104679, (2021).

[4] L. Dejam, S. Kulesza, J. Sabbaghzadeh, A. Ghaderi, Sh. Solaymani, S. Tălu, M. Bramowicz, M. Amouamouha, A. h. Sari, "ZnO, Cu-doped ZnO, Al-doped ZnO and Cu-Al doped ZnO thin films: Advanced micro-morphology, crystalline structures and optical properties", *Results in Physics,* Vol. 44, pp.106209, (2023).

[5] L. Dejam, Sh. Solaymani, S. Kulesza, A. Ghaderi, Ş. Ţălu, M. Bramowicz, "ITO: n- ZnO: p- NiO and ITO: n- ZnO: p- NZO thin films: Study of crystalline structures, surface statistical metrics, and optical properties", *Microscopy Research and Technique,* Vol. 85, pp. 3674-3693, (2022).

[6] A. Ghaderi, A. Shafiekhani, Sh. Solaymani, Ş. Ţălu, H. D. Fonseca Filho, N. S. Ferreira, R. S. Matos, H. Zahrabi, L. Dejam, "Advanced microstructure, morphology and CO gas sensor properties of Cu/Ni bilayers at nanoscale", *Scientific Reports,* Vol. 12, pp.1-9, (2022).

[7] S. Hosseini, L. Dejam, H. Elahi, "The characterization of amorphous AZO-n/Si-p hetrojunction diode for solar cell application", *Optical and Quantum Electronics,* Vol. 54, pp.1-19, (2022).

[8] M. Joseph, H. Tabata, T. Kawai, "p-Type Electrical Conduction in ZnO Thin Films by Ga and N Codoping", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 38, pp.1205, (1999).

[9] Y. Yan, S. B. Zhang, S. T. Pantelides, "Control of Doping by Impurity Chemical Potentials: Predictions for p -Type ZnO", *Physical Review Letters,* Vol. 86, pp.5723, (2001).

[10]L. Dejam, Sh. Solaymani, A. Achour, S. Stach, Ş. Ţălu, N. B. Nezafat, V. Dalouji, A. A. Shokri, A. Ghaderi, "Correlation between surface topography, optical band gaps and crystalline properties of engineered AZO and CAZO thin films", *Chemical Physics Letters,* Vol. 719, pp.78-90, (2019).

[11]V. Kumar, S. Neetu, R. M. Mehr, A. Kapoor, L. P. Purohit, H. C. Swart, "Role of film thickness on the properties of

ZnO thin films grown by sol-gel method", *Thin Solid Films,* Vol. 539, pp.161–165, (2013).

[12] J. H. Lee, C. Y. Chou, Z. Bi, C. F. Tsa, H. Wang, "Growth-controlled surface roughness in Al-doped ZnO as transparent conducting oxide", *Nanotechnology,* Vol. 20, pp. 395704, (2009).

[13]S. Roy, S. Basu, "Improved zinc oxide film for gas sensor applications", *Bullten of Material Sciences,* Vol. 25, pp. 513, (2002).

[14] Y. J. Zhang, Z. T. Liu, D. Y. Zang, X. S. Che, L. P. Feng, X. X. Bai, "Effect of annealing temperature on the microstructure and optical–electrical properties of Cu–Al–O thin films", *J. Phys. Chem. Solids,* Vol. 74, no. 12, pp. 1672, (2013).

[15]R. Kumar, N. Khare, "Temperature dependence of conduction mechanism of ZnO and Co-doped ZnO thin films", *Thin Solid Films,* Vol. 516, no. 6, pp. 1302–1307, (2008).

[16]P. Sagar, M. Kumar, R. M. Mehra, "Electrical and optical properties of sol-gel derived ZnO:Al thin films", *Materials Science-Poland,* Vol. 23, no. 3, pp. 3, (2005).

[17]S. Singhal, J. Kaur, T. Namgyal, R. Sharma, "Cu-doped ZnO nanoparticles: Synthesis, structural and electrical properties", *Physica B:Condensed Matter*, Vol. 407, no.8, pp. 1223–1226, (2012).

[18]M. Smirnov, A. P. Rambu, C. Baban, G. I. Rusu, "Electronic Transport Properties in Pollycrystalline ZnO Thin Films", *Journal of Advanced Research in Physics,* Vol. 1, pp. 021011, (2010).